論 文

LB ヘテロ膜面内における超低抵抗

正員日野太郎 (神奈川大) 正員串田正人 (神奈川大)

Ultralow Resistivity in the Surface Direction of LB Heterofilms Taro Hino, Member, Masahito Kushida, Member (Kanagawa University)

LB heterofilms of double layer consisting of arachic acid and 2-Pentadecy1-7, 7', 8, 8'-Tetracyanoquinodimethane ($C_{15} \cdot TCNQ$) LB films were sandwiched between Al and Au thin evaporated films. Such layer structures of Al/LB hetero film/Au were deposited on the SiO₂ insulating film of silicon wafers.

Resistance in the surface direction of the above layer structure were measured by the four point probe technique. As a result, very low resistance of $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega$ was obtained by the electrode system of gap 3.3 mm with width 10 mm. It was clarified in the experiments that the current flowed through the LB heterofilms of about $200 \sim 300$ Å in thickness, accordingly the resistivity of LB heterofilms were calculated to be $10^{-8} \sim 10^{-9} \Omega$ cm. Such a value of resistivity was much smaller than the metal resistivity of $10^{-5} \Omega$ cm. Furthermore the current through the LB film was increased up to 1.3A that was equivalent to the very high current density of 4.1×10^{5} A/cm². But the resistance was suddenly increased by 10^{6} times at that time and the current was decreased to 3×10^{-4} A. Such a switching phenomenon could be observed repeatedly in many times.

The ultralow resistance and the very high current density observed in the LB heterofilms will be explained by the model of the potential well filled with electron gas which was generated in the LB heterofilm by the polarization of C_{15} TCNQ LB film.

キーワード:LB ヘテロ膜、ポテンシャル井戸、電子ガス、超低抵抗

1. まえがき

LB(Langumuir Blodgett)膜の成膜分子はその両端 が親水性と疏水性のために分子構造が非対称で分子は 双極子モーメントをもっている。従って、LB 膜で隣 接単分子膜の成膜分子の方向が互いに逆向になる Y 形膜では、奇数単分子層よりなる累積膜には一単分子 層分の分極が現れるが、偶数単分子層の膜では分極は 打消されてしまう。また、各単分子膜の成膜分子の方 向がすべて同じである Z 形または A 形の累積膜では、 単分子膜の分極が全部加算されるので大きな分極が生 じる。このような Z 形の分極膜(有極性膜)を分極の 小さい Y 形膜(無極性膜とする)と重ねてヘテロ構造 とし、これを金属で挟んで金属(M)/無極性膜(NP)/ 有極性膜(P)/金属(M)の層構造の素子を作製し両面 の金属を短絡するとき、分極によって金属には電荷が 誘起され、無極性膜は分極されて膜の面内表面には分 極電荷が発生する。このように、M/NP/P/M の各部 には電荷が誘起される結果、ヘテロ膜内の電位が変化 して、NPとPとの界面にポテンシャル井戸の発生す ることが考えられる⁽¹⁾。著者らは既にこの構造の素子 について研究して、ポテンシャル井戸が生じていると 考えられる実験結果⁽²⁾を報告した。また成膜分子の 双極子モーメントの大きさ、膜の誘電率や厚さなどか ら計算して、上述のポテンシャル井戸が両側の金属の フェルミレベルより低くなる可能性を示した。もしそ のようになればポテンシャル井戸には自由電子が流入 し、井戸は二次元電子ガスの導電面となるであろう。

電学論A, 110巻9号, 平成2年

著者らは上述の二次元導電面に関する実験を進めて きたが、その結果この LB ヘテロ膜面内の抵抗が金属 の抵抗よりもはるかに小さいと考えられる実験結果が 得られた。本報告ではこのような研究結果をまと めた。

2. 実験方法

作製された試料の構造を図1 〈2・1〉 試 料 にあげた。LB 膜面内の抵抗を測定するので、LB 膜 を累積する基板面をできるだけ平たんにする目的で、 表面に SiO2 の絶縁層をもつシリコンウェーハを使用 した。このSiO2絶縁膜の上に図に示すように幅 10 mm,長さ35 mmで厚さ数百Åの薄いAl蒸着膜 を作り、その上にアラキン酸(Arachic acid)と2-Pentadecyl-7, 7', 8, 8'-tetracyanoquinodimethane (C₁₅・TCNQ)の LB 膜を重ねて累積し、LB ヘテロ膜 を作製した。ここで、アラキン酸LB膜はY形であ って単分子膜の厚さは約28Å, C15·TCNQはZ形で 膜の厚さはほぼ 35Åである。LB ヘテロ膜の上に先の AI 蒸着膜と同じ大きさの同様に薄い Au 蒸着膜を作 り、その上に9個のく形のAu電極を蒸着した。電極 は図示するように1mm×12mmの広さである。

このように、本研究の試料であるLBヘテロ膜は薄いAlとAuの蒸着膜で挟まれ、膜面に直角方向に MIMの構造をもっている。LB膜を挟んだこれらの 蒸着膜は電荷を蓄積して同電位を保つために用いら



図 1 試料と測定回路の略図 Fig. 1. Schematic illustration of the sample with the measuring circuit.

れ、蒸着膜面内の導電性はそれほど必要がなく、なる べく薄く作られている。なお各試料の蒸着膜の抵抗は 試料の作製過程で測定されている。本論文ではアラキ ン酸と Cis• TCNQ の LB 膜の単分子層数が各々3層。 4層、5層である試料について述べるが、他にLB膜 だけがない試料やLB膜があってAlとAuの蒸着膜 のない試料、あるいは基板を顕微鏡のスライドガラス にした試料も作製して LB 膜の膜面内抵抗特性を検討 した。これらの試料を表1に示す。シリコン基板で 3層, 4層, 5層のLBヘテロ膜の試料をそれぞれ Si-3 L, Si-4 L, Si-5 L とし, 上の試料から LB ヘテ ロ膜だけを除いた試料をSi-OL,同じく上の試料で、 AlとAuの蒸着膜がなくLB ヘテロ膜が4層,5層 のものをSi4L, Si5L, シリコン基板だけをスライ ドガラス基板に変えた試料をG1-3L, Gl-4L, Gl-5 Lとして表す。Si-OLでは、LB ヘテロ膜がないの で、Al 蒸着膜の上にただちに Au 蒸着膜が重ねて作 られていて、これらの蒸着膜の抵抗が測定される形と なっている。表1に示した Al と Au の蒸着膜の抵抗 値は長い面内方向(幅 10 mm, 電極間隔 30 mm)で測 定したものである。なお基板のシリコンの抵抗率は 2~5 Ωcm である。

〈2・2〉 測定方法 測定回路の略図を図1に併せ て示す。LB 膜面に沿っての抵抗は図示するように四 端子法で測定された。図で1と9の電極は電流端子で あり、aとbの電極が電圧端子である。電圧計v (Keithley 614エレクトロメータ)は入力抵抗が3×

Table I. Samples.									
	シリコンウェーハ基板					顕微鏡スライド ガラス基板			
試料名	Si-3L	Si-4L	Si-5L	Si-0L	Si4L	Si5L	GI-3L	Gl-4L	GI-5L
LB 膜の 単分子層数	3層 (3L)	4層 (4L)	5 層 (5L)	膜無し	4層 (4L)	5層 (5L)	3層 (3L)	4層 (4L)	5.層 (5L)
LBヘテロ膜 の厚さ(Å)	189	252	315		252	315	189	252	315
Al蒸着膜抵 抗(Ω),電 極幅10mm, 電極ギャッ プ30mm	1,400	900	900	400		•••	850	600	600
Au <u>蒸着膜</u> 抵 抗(Ω),電 極幅10mm, 電極ギャッ プ30mm	50×10°	50×10°	50×10°	40			50×10°	50×10°	50×10°
▲									

表1試料 Fable1 Samples

Au 蒸着膜の抵抗は同時にガラス基板上に作製された Au 蒸着膜で測定 された値である。 10¹³ Ω 以上で,この値は電極間の抵抗値に比べて十分 に大きい値である。この電圧計の読取り感度は 10 μ V であり測定端子は接地から絶縁されている。電流が電 流計の測定範囲を超える場合には,電流計 A のとこ ろに 10 Ω の抵抗を入れてその電圧降下を測定し電流 を算出した。電流 I の通路は, i_1 , i_2 , i_3 が可能で, SiO₂ の高い絶縁性(SiO₂ 膜の厚さは約5,000Å)のた めに、シリコン基板中を電流が通ることはないと考え られるが、この電流の通路については実験を通して詳 しく検討をする。また、測定は大体において室温、大 気中で行われたが、室温以上の温度特性の測定では、 シリコン基板の温度を熱電対で測った。

3. 実験結果

(3·1) 膜面方向電流による電圧降下 図2はSi -5L試料についての実験結果である。各電極間の電 圧降下を四端子法によって求め,電極1に対する各電 極の電圧を示したものが図の特性である。2~8の中 間の電極間では電圧降下が少なく、印加電圧の大部分 が1と2および8と9の電流端子を含む電極間で生じ ているが、このような結果はSi-3L、Si-4Lの試料 についても同様であった。

図2の結果から見て、電流端子の近辺で大部分の電 圧降下が発生していると考えられるが、図3は更にこ のことを示したもので、図3(a)では電流端子を9よ り8に変えると新たに7と8の電極間に大きな電圧降 下が発生している。また図3(b)では1から2に電流 端子を変えると、やはり電圧降下は2と3の電極間に 移っている。

図4はLB ヘテロ膜だけがない試料 Si-OL につい



図 2 各電極間の電圧降下 Fig.2. Voltage drop between the electrodes.

ての各電極の電圧降下を示す。この試料では1と7の 電極を電流端子としている。各電極の間隔が多少不揃 いのためもあり、図のデータにいくらか不規則な変化 も見られるが、電圧降下は各電極間で均等に生じてい る。これは構造上から見ても、AlとAuの蒸着膜の 抵抗による電圧降下であると考えられる。

このように、ただ LB 膜だけの有無による電圧降下 の著しい相違は両試料の電流通路が違うことによると 思われる。またこの Si-OL の試料の Al と Au の蒸着 膜の抵抗は表 1 にも示すように膜の長い方向に測定し て約 400 Ω と 40 Ω である。従って両蒸着膜を重ねた



図 3 最外側電極間における電圧降下 Fig. 3. Voltage drop between the electrodes at the both ends of sample surface.



Fig. 4. Voltage drop between the electrodes on the sample with no LB heterofilm.



図 5 電圧~電流特性





図 6 隣接電極間の電圧降下 Fig. 6. Voltage drop between the adjacent electrodes.

膜の抵抗は約36Ωとなるが、図4の電圧降下から算 出される抵抗の値も同程度である。

<3・2> 電流・電圧特性 図5はSi-3L, Si-4L, Si-5Lの各試料の印加電圧(電流端子に印加された電 圧)に対する電流特性を示す。図に見られるように電 流は幅広く変えられているが,全電流範囲で電圧・電 流特性は大体オーミックである。

図6は中間電極間の電圧降下に対して電流をプロットしたものである。電圧降下と電流との割合すなわち 電極間の抵抗は試料によっても異なるが, Si-5Lの



図 7 隣接電極間の抵抗 Fig.7. Resistance between the adjacent electrodes.



Fig. 8. Current depending on temperature.

試料に見られるように、各電極間によっても相違する。 $\langle 3\cdot 3 \rangle$ 電極間の抵抗 図6の特性を用いて隣接 電極間の抵抗を計算して示したのが図7である。Si-3 Lの6-7電極間の抵抗は約2.4×10⁻² Ω , Si-4Lの5-6電極間ではほぼ1.2×10⁻² Ω , Si-5Lの5-6および 3-4の電極では約3.7×10⁻³, 1.0×10⁻³ Ω 程度の値と なった。その他の中間電極の隣接電極間では10⁻² Ω のオーダであった。

<3・4> 抵抗の温度特性 恒温槽で加熱されたシ リコン基板の温度を熱電対で測定して電流の温度特性 を求めた。図8はSi-4L試料の特性である。温度が 上昇しても電流はわずかに減少の傾向があるものの, ほぼ一定である。また、印加電圧を上昇させて電流を 増していくと、外部から加熱をしなくても試料自身が 発熱し温度上昇が起こる。図9はやはりSi-4Lの試 料について自己発熱による温度特性を測った結果であ る。電流の増大と共に試料の温度が上昇し、約20分

T. IEE Japan, Vol. 110-A, No. 9, '90







図 10 電流と抵抗のスイッチング特性 Fig. 10. Switching characteristics of resistance and current.

間かけて電流が 0.9 A に上がり,温度が 80℃ 程度に なるまで測定されたが,抵抗は図示するようにほぼ一 定であった。

〈3•5〉 電流のスイッチング 図5,図6に見ら れるように、Si-5Lの試料では電流が1A以上も流 れ、電流端子間にかかる電圧は2~3 Vまで低下し た。これらの図から印加電圧を増すと電流はまだまだ 増加するように見えるが、実際はスイッチング現象を 起こして電流は急に流れなくなる。図 10 にこのスイ ッチングの一例を示した。図で横軸は電源電圧を示 し,縦軸には電流と四端子法で測定した 8-9 電極間の 電圧降下をとってある。電圧を零から増していくと, 電流も直線的に増加していくが、電圧が 17.5 V,電 流が1.3Aで8-9電極間の電圧降下が急増して約 15.5Vになり、電源電圧の大部分がこの電極間にか かる。そして同時に電流は3×10⁻⁴Aに低下する。 8-9電極間のこのような抵抗の急激な増加は 7-8 電極 間にも生じ、その電圧降下は約1.5Vとなった。他の

電極間では抵抗の増加は起きなかった。なお,電流端 子とリード線との接点にもいくらか電圧降下がある。 このような抵抗の急増によって、今まで電流回路の 10 Ωの直列抵抗にかかっていた電圧がほとんど 7-8, 8-9の電極間に加わり、ほぼ電源電圧に等しい17V が試料に印加される結果となった。次いで電圧を減少 させていくと、試料にかかる電圧が約8.5Vになっ て再び電流が増し元の状態に戻った。これは図の2V のところにおける電流の急増で示されている。そして 7-8,8-9の電極間の電圧降下も少なくなって、元の 状態になった。つまり、印加電圧の増減によって電流 は 0-a-b-c-d-a-0 の経路をたどり, 電圧降下は 0-e -f-g-h-e-0の道を通る。このようなスイッチング現 象は繰返して観測されたが,スイッチングを起こすと きの電圧や電流はそのつど多少(10%程度)変化した。 電圧変化の1サイクルはほぼ100秒程度であったが。 このスイッチング現象が電流の増大によるのか、電流 による試料の温度上昇によって生じるのか、はっきり しない。温度と電流との関係は繰返し測定の温度履歴 のために一定していないと考えられる。ただスイッチ ングを起こした 8-9 の電極間は電流端子を含む区間で 抵抗が大きく,また同じくスイッチングの発生した7 -8 電極間は中間の電極間では最も抵抗が高い区間で あった。

このようなスイッチング現象は Si-4 L の試料につ いても同様に観測されたが、Si-3 L ではそれほど大 きな電流も流れず(10^{-2} A 程度)この現象は見られな かった。

4. 実験結果の検討

く4・1> 電流の通路 図1を参照して、本研究の 試料では i_1 , i_2 , i_3 またはシリコン基板など幾つかの 電流の通路が考えられる。図8, 図9に挙げたよう に、電流は温度が上昇してもほとんど変化せず、むし ろ減少する傾向であった。電流が半導体のシリコン中 を通過していれば、40~50°Cの温度上昇によってシ リコンの抵抗が減少し、電流は相当に増加するはずで ある。また、図7に示したように、中間電極間の抵抗 が10⁻²~10⁻³ Ω であるが、この間のシリコンの抵抗 は約10 Ω となる。その他の諸種の実験から見て、電 流が SiO₂ の絶縁膜を通過してシリコン中に流入して いるとは考えられない。

図 11 には LB ヘテロ膜のない Si-OL について四端 子法で測定された抵抗の温度特性を示した。隣接する 5-6 電極間の抵抗は約 4.4 Ω で,これは表 1 に挙げた Al と Au の蒸着膜並列の抵抗値とほぼ等しい。

電学論A, 110巻9号, 平成2年



図 11 LB ヘテロ膜のない試料についての 抵抗の温度特性

Fig. 11. Temperature dependence of resistance on the sample with no LB heterofilm.





このように Si-OL では隣接電極間の抵抗が 4.4 Ω であるのに対して、これにわずか 200~300 Åの厚さ の LB ヘテロ膜を付け加えると抵抗が非常に低下し、 Si-5 L では図 7 に示したように隣接電極間で 1×10⁻³ Ω という低抵抗が測定されている。両種の試料の中間 隣接電極間の抵抗を比較したものが図 12 であり、Si-5 L の抵抗は Si-OL のそれに比べて 10⁻³~10⁻⁴ 倍も 小さい。

以上述べた結果から,電流の通路は図1に示した i2 つまり LB ヘテロ膜であると判定される。

〈4・2〉 LB ヘテロ膜の抵抗率,電流密度 電流 が LB ヘテロ膜の面内を通過していることがわかった ので,隣接中間電極間の抵抗とその間の膜の形状(断 面積:Si-3L…189×10⁻⁶ cm², Si-4L…252×10⁻⁶ cm², Si-5L…315×10⁻⁶ cm²。長さ(電極間距離):0.33 cm) から LB ヘテロ膜の面内方向の抵抗率が求められる。 図 7 に示した隣接中間電極間の抵抗を用いて計算した 抵抗率を表 2 に掲げた。これらの抵抗率の値は金属の 10⁻⁵ Ω・cm 程度の値より 10⁻³~10⁻⁴ 倍も小さい。

このように LB ヘテロ膜は超低抵抗になり、電流は 面内方向に1Aほども流れるが、これ以上ではスイ ッチング現象を起こして電流は増加しない。スイッチ ングを生じる電流は Si-5 L 試料で最大 1.3 A にも達 し、その電流密度は LB ヘテロ膜の断面積より計算し て 410,000 A/cm² にもなる。このとき電流回路に試料 と直列に挿入してある 10 Ω, 30 W の電力用巻線抵抗 は手で触れられないほど高温(80~100℃程度と思わ れる)になり、試料の温度も外側の電流端子の近くで 測って80℃程度になる。しかし試料の中ほどで基板 に熱電対を付けて測温するとこれより10℃ほど低い 値が得られた。これは抵抗の比較的大きな電流端子近 辺で主として発熱があるためと考えられる。しかし、 このような温度上昇を繰返しても LB ヘテロ膜は損傷 されなかった。LB ヘテロ膜を形成しているアラキン 酸の融点は 80°C, TCNQ のそれは 110°C 近辺である ので、膜中では電流による発熱がそれほどはないと予 想される。このようなスイッチング現象から見てもシ リコンあるいは Al, Au の蒸着膜を電流が通っている とは考えられない。

〈4・3〉 ポテンシャル井戸の形成 TCNQ の誘導 体を用いた LB 膜には導電性が見られたという報告が 多く、例えばグリセリンの上に展開した単分子膜の抵 抗を測って、1S•cm⁻¹(抵抗率1Ωcm)程度の導電率 を報告している⁽³⁾。また LB 膜を測って 0.1 S·cm⁻¹ (抵抗率 10 Ω·cm)ほどの導電率を得ている⁽⁴⁾。そして、 これらの導電率が電荷移動錯体の性質によるとされて いる。しかし,著者らが得た値は10⁻⁸~10⁻⁹Ω·cmに 及ぶものであって、このような超低抵抗は上述のよう な導電性では説明できないであろう。著者らは既に本 研究に使用したようなアラキン酸とCus・TCNQの LB ヘテロ膜を作り、これを金属で挾んで M/NP/P/ M構造の素子を作製してこれを研究した。その結果, 両金属を同電位にすれば、C15・TCNQの分極電荷±P によって図13に示すように各部に電荷が誘起され, LB ヘテロ膜の間にポテンシャル井戸の形成されるこ とが考えられた⁽²⁾。そして C₁₅・TCNQ 分子の双極子 モーメントが数デバイであれば、井戸が金属のフェル ミ準位より低下する可能性があることも予想された。 本研究の試料で上述のようなフェルミ準位以下のポ

テンシャル井戸が生じれば,この井戸内には**電子が流**

T. IEE Japan, Vol. 110-A, No. 9, '90



Fig. 13. Potential well generated in the LB heterofilm.

入して,いわゆる電子ガスの充満した面を作り二次元 導電面が形成されるであろう。しかし,本試料の電流 端子の間隔は26 mm ほどであってLB ヘテロ膜の厚 さは200~300Åである。しかも上のような電子ガス の二次元導電面はそれよりも相当に薄くなるであろ う。仮にこの導電面の厚さがLB ヘテロ膜の10分の 1であるとして導電面の厚さと電極間隔を拡大してみ ると,太平洋上に敷きつめた厚さ1 mの膜を日本と アメリカに電極を置いて測っているようなものであ る。このような薄い膜を広範囲にわたって均一に作る ことは,極めて困難であると考えられる。

そこで著者らはポテンシャル井戸をなるべく均一に 形成するために平たん性の相当に良いと思われるシリ コンウェーハの酸化膜絶縁面を LB 膜の累積に用い た。一方、表1に示したように、表面がそれほど平た んではないと考えられる顕微鏡のスライドガラスを基 板にしてシリコン基板の試料と同じプロセスで作製し たG1-3L, G1-4L, G1-5Lも試験した。しかしこ れらの試料では、どの電極間に電圧を印加しても電流 は非常に小さく、図14にその電圧・電流特性を示した が、図から26mm離れた電流端子間の抵抗が10° ~10¹⁰ Ωと求まる。この抵抗値は電極が直接付けられ ている Au 蒸着膜の値にほぼ等しい。また、この値を Si-5Lなどの抵抗値と比較したものが図12に併記さ れている。両試料の抵抗値の大きな相違は、LB 膜の 累積面である基板平面の平たん性の差異により、ポテ ンシャル井戸が LB 膜の面内方向に規則的に形成され ているかどうかによるものと考えられる。また Al と Auの蒸着膜のない Si 4 L, Si 5 L の試料では、表 2 ℃示すように抵抗はほぼ 10¹³Ω と更に大きく,これは LB ヘテロ膜を挾む Al. Au の蒸着膜がないために、 図13のようにポテンシャル井戸がほとんど形成され ていないためと考えられる。しかし、Si-3、4、5L



図	14	顕微鏡スラ	・イド	ガラフ	くを	基板に	した
	LI	3 ヘテロ膜語	式料の)電圧	• 電	流特性	
Fig	r 14	Voltage	vs	curret	nt d	charact	eric.

tics on the samples with the substrate of microscope slide glass.

表2 試料の特性

Table 2. Characteristics of the samples.

試 料	Si-3L	Si-4L	Si-5L	Si-0L	Si4L	Si5L	GI-3L	Gl-4L	GI-5L
隣接電極間	0.024	0.012	0.037	4.4	≒10 ¹³	≒10 ¹³	2×1010	1×1010	3×10 ⁹
の抵抗 (Ω)		0.0004	0.001						
電極幅:10									
mm, 電極					(電極幅:10mm,電極間隔:26mm)				26 mm)
間隔:3.3									
mm									
	1.5	1.0	3.9						
抵抗率	×10 ⁻⁷	×10-7	×10 ⁻⁸						
(Ωcm)		3.4	1.0						
		×10 ⁻⁹	×10 ⁻⁸						
スイッチン		0.91	1.3						
グ電流(A)									
実測した最	0.046	0.97	13						
大電流(A)	0,040	0.01	1.0						
実測した最		26	4.1						
大電流密度	2.4 2. × 104	× 10 ⁴	*.1 × 10 ⁵						
(A/cm²)	~ 10	~ 10	~10						

などの試料でも LB 膜の不規則性はまだまだ相当あ り、十分に均一なポテンシャル井戸はできていないも のと思われる⁽¹⁾。

<4・4> LB ヘテロ膜面内の超低抵抗について

LB ヘテロ膜の更に一けた薄いポテンシャル井戸を 電流が通るとすれば、その抵抗率は $10^{-9} \sim 10^{-10} \Omega$ に もなり電流密度は数百万 A/cm² に達する。また抵抗 率を導電率になおすと、金属に比較して LB ヘテロ膜 の導電率が $10^4 \sim 10^5$ 倍も大きい。従ってポテンシャ

電学論A, 110巻9号, 平成2年

ル井戸の電子ガスは金属の自由電子に比べて移動度が 10⁴~10⁵ 倍大であるか,または電子濃度がその程度大 きいことになる。更に図7,図10からもわかるとおり, 電圧・電流特性はほぼオーミックである。しかも大電 流密度でスイッチング現象を起こす。これらの特性は 電界による通常のドリフト電流では考えにくいもので ある。

以前から有機物質などによる室温にまでも至る高温 超電導が議論された中で, Ginzburg らによる「超電 導サンドイッチ」のモデル(5)がある。超薄膜の金属 を誘電体で挾んでサンドイッチ状にした層状構造で、 この二次元状になった金属中の電子ガスが誘電体中の エキシトンと相互作用をして電子対が作られ、金属超 薄膜面内で超電導が発生するとするものである。電子 ガスを含む金属あるいは金属状の膜の厚さは 30Å程 度以下にする必要があり,作製が困難であると述べら れている。本試料にはわずかながらも抵抗が見られ、 またポテンシャル井戸が形成されていても、そこには まだまだ十分な規則性はないであろう。そして更に、 本試料に超電導が発生しているという実証は得られて いない。しかし LB ヘテロ膜内にポテンシャル井戸が 形成されてそこに電子ガスが充満しているとすれば、 Ginzburg が提案したモデルと本試料の構造はよく似 ている。本研究の実験はすべて室温またはそれ以上の 温度で行われたものである。

5. おわりに

Z形で大きい分極をもつ TCNQ(tetracyanoquinodimethane)の誘導体 2-Pentadecy 1-7, 7, 8, 8'-TCNQ(C15・TCNQ)のLB(Langmuir Blodgett)膜 と、Y形で分極の小さいアラキン酸のLB膜とを重ね てLB ヘテロ膜を作り、これを薄い Al と Au の蒸着 膜で挾んだ層構造の幅 10 mm で長さ 35 mm の膜を作 製した。そしてこの膜の面内方向の抵抗を四端子法に よって測定し、電極幅10mm、電極間隔3.3mmで 10⁻²~10⁻³Ωという低い抵抗値を得た。Al, Au 蒸着 膜の抵抗は上記の電極構造で4~70Ω程度であった ので、LB 膜の面内方向の抵抗が Al, Au の蒸着膜の ものよりも十分に小さく,電流は LB ヘテロ膜中を流 れているものと判定された。アラキン酸とС15・ TCNQのLB膜がそれぞれ3,4,5単分子層から なる試料が作製されたが、それらの LB ヘテロ膜の厚 さ189Å(3単分子層), 252Å(4単分子層), 315Å (5単分子層)から計算される抵抗率は10-8~10-9 **Ω・cm** で,金属の 10⁻⁵ **Ω・cm** 程度の値よりはるかに低 いものとなった。更に電流も最大1.3Aが流れ、こ

れを電流密度で示すと約 410,000 A/cm² になる。また、これ以上の電流は抵抗が急に 10⁶ 倍程度増加して 流れなかった。このようなスイッチング現象は何回も 繰返して観測された。

以上述べた LB ヘテロ膜の超低抵抗と極めて高い電 流密度が得られる原因は,LB ヘテロ膜内にポテンシ ャル井戸が発生し,この井戸に電子ガスが充満して, 井戸が二次元導電面を形成するためと考えられるが, この異常とも思われる特性がいかなる理由に起因する かは現在追求中である。

(平成2年1月9日受付,同2年3月26日再受付)

文

献

- 日野・権・串田:「LB ヘテロ膜におけるポテンシャル井戸の 発生」, 電学論, 投稿中
- (2) 日野・権:「LB ヘテロ構造における内蔵電界の発生」,電学 論A, 108, 66(昭63-2)
- (3) T. Nakamura, F. Kakei, M. Tanaka, M. Matsumoto, T. Sekiguchi, E. Manda, Y. Kawabata & G. Saito: "Conducting monolayer of simple charge transfer complex on a glycerin subphase", *Chemistry Letters*, 323(1986)
- (4) A. Ruaudel-Teixier, M. Vandevyver & A. Barraud: "Novel conducting LB films", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 120, 319. (1985)
- (5) V. L. Ginzburg: "The problem of high temperature superconductivity", Contemp. Phys., 9, 355(1968)



日野太郎(正員)

昭和2年5月31日生。28年3月 東北大学工学部電気工学科卒業。35 年3月東京工業大学大学院電気工学 専攻博士課程修了。工学博士。東京

工業大学理工学部助手,助教授,教授を経て,現在東京工業大学名誉教授,神奈川大学工学部電気工学科教授。45年3月~46年3月アメリカ・イリノイ大学客員準教授。誘電体,電気絶縁体の研究に従事。応用物理学会,IEEE会員。



串田正人(正員)

昭和34年9月1日生。58年3月 千葉大学工学部電子工学科卒業。60 年3月同大学院工学研究科電気工学 専攻修士課程修了。同年4月東京工

業大学工学部電気・電子工学科助手を経て,現在神奈 川大学工学部電気工学科助手,現在に至る。主として 電気絶縁材料,有機超薄膜の研究に従事。応用物理学 会会員。

T. IEE Japan, Vol. 110-A, No. 9, '90